УДК 548.313.3

Бородин К. И., Волков В. А.

РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВАКАНСИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВНЕДРЕНИЯ С ДВУМЯ ТИПАМИ ЗАПОЛНЕННЫХ МЕЖДОУЗЛИЙ

Аннотация. В приближении, явно учитывающем конфигурации ближайшего окружения вакантного узла, рассчитана равновесная концентрация вакансий в твердых растворах внедрения A – (C) с учетом возможности распределения атомов внедрения по междоузлиям двух типов. Показано, что за счет внедрений может происходить значительное увеличение концентрации вакансий.

Ключевые слова: сплавы внедрения, междоузлия, концентрация вакансий.

Abstract. The equilibrium concentration of vacancies in solid interstitial solutions A – (C) is calculated in the approximation that explicitly takes into account the configuration of the nearest neighbours of the vacant site, taking into account the possibility of distribution of interstitial atoms across the internodes of two types. It is shown that due to the interstitial atoms can be a significant increase in the concentration of vacancies.

Keywords: solid interstitial solutions, internodes, concentration of vacancies.

Введение

Как известно, вакантные узлы в кристалле и атомы, внедренные в междоузлия основной решетки, являются точечными дефектами. Исследование точечных дефектов и их влияния на свойства сплавов представляет большой практический интерес, так как даже малые примеси другого элемента в кристалле могут приводить к значительному изменению его физических свойств [1-3]. Особую роль для различных практических применений играют процессы диффузии внедренных атомов. Именно они определяют протекание многих превращений, происходящих в металлах и сплавах при их термической обработке. Изучение диффузионной подвижности и растворимости внедренных атомов необходимо при создании материалов для атомной энергетики, космической техники, порошковых производств. Наряду с этим процессы «диффузии» вакансий также могут оказывать существенное влияние на свойства металлов и сплавов. Большое практическое значение имеют процессы проникновения водорода через металлические мембраны и процессы насыщения водородом веществ, которые могут служить хранилищами водорода. Установлено, что наличие водорода в металлах и сплавах оказывает значительное влияние на свойства и процессы, протекающие в них, такие как теплоемкость, сверхпроводимость, твердость, пластичность, электросопротивление, термоэлектродвижущая сила, намагничение и т.д. [3]. Влияние перераспределения примесей внедрения на равновесную концентрацию вакансий и дивакансий изучалось нами в [4,5]. Роль температурного перераспределения атомов внедрения на процессы упорядочения в таких системах детально исследовалась в [6,7]. Растворимость и взаимная растворимость в твердых растворах внедрения подробно анализировались в [8,9]. Исследования растворимости газов в кристаллах проводились нами в [10,11]. В отличие от ранее выполненных работ [1,2,4,5], при расчете равновесной концентрации вакансий мы в данном исследовании явно учитываем конфигурации ближайшего окружения вакантного узла.

Постановка задачи. Используемая модель и метод её решения

В настоящей работе проведен расчет равновесной концентрации вакансий в твердом растворе *A – (C),* в котором атомы внедрения *C* заполняют междоузлия двух типов с учетом различия их конфигураций в ближайшем окружении вакансии. Эта задача для случая распределений внедрений по междоузлиям одного типа ранее рассмотрена М.А. Кривоглазом и А.А. Смирновым [1]. Если распределение атомов *C* происходит по междоузлиям двух типов, задача усложняется тем, что их концентрация на различных междоузлиях меняется с температурой, что приводит к более сложному температурному поведению равновесной концентрации вакансий. В качестве термодинамических переменных выберем числа вакансий с определенным окружением их атомами внедрения *C* в ближайшем соседстве и числа внедренных атомов на междоузлиях разных типов.

Рассмотрим раствор внедрения *A – (C),* содержащий на узлах $N_A + N_V$ атомов сорта *A*, в междоузлиях которого размещены N_C атомов сорта *C*. Удалим $n(l_1, l_2)$ атомов *A* таких, что в ближайшем окружении у них имеется l_1 атомов *C* на междоузлиях 1-ого типа и l_2 атомов *C* на междоузлиях 2-ого типа. В этом случае в кристалле появляется N_V вакансий

$$N_V = \sum_{l_1,l_2} n(l_1, l_2), \tag{1}$$

при этом энергия кристалла увеличивается на ΔE

$$\Delta E = \frac{zv}{2} \sum_{l_1,l_2} n(l_1, l_2) + v_{AC} \sum_{l_1,l_2} l_1 n(l_1, l_2) + v'_{AC} \sum_{l_1,l_2} l_2 n(l_1, l_2) \tag{2}$$

Здесь v, v_{AC} и $v_{AC}{}'$ – взятые с обратным знаком энергии взаимодействия ближайших соседних пар атомов *A* и пар *A-C*, в которых атомы *C* располагаются соответственно на междоузлиях 1-ого и 2-ого типа, *z*- координационное число.

Используя модель невзаимодействующих внедрений [2], конфигурационную энергию рассматриваемой системы можно представить так

$$E_{\text{конф}} = \Delta E + u_1 N_C^{(1)} + u_2 N_C^{(2)} \qquad (3)$$

В (3) u_1 и u_2 – энергии атомов C на междоузлиях 1-ого и 2-ого типов, $N_C^{(1)}$ и $N_C^{(2)}$- числа атомов C на данных междоузлиях.

Термодинамическая вероятность отдельного состояния кристалла с вакансиями может быть записана следующим образом

$$W = W_1 * W_2, \qquad (4)$$

где W_1 – число различимых способов размещения N_A атомов A по $N_A + N_V$ узлам решетки,

$$W_1 = \frac{\left(N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right)!}{N_A! \prod_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)!} \qquad (5)$$

W_2 – число различимых способов размещения атомов C по N_1 и N_2 межузловым позициям 1-ого и 2-ого типов в кристалле с вакансиями, так что междоузлия ***i***-ого типа будут содержать $N_C^{(i)}$ атомов C

$$W_2 = \frac{\left(N_1 - z_1 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right)!}{\left(N_C^{(1)} - \sum_{l_1,l_2} l_1 n(l_1,l_2)\right)! \left[N_1 - z_1 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2) - \left(N_C^{(1)} - \sum_{l_1,l_2} l_1 n(l_1,l_2)\right)\right]!} *$$
$$* \frac{\left(N_2 - z_2 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right)!}{\left(N_C^{(2)} - \sum_{l_1,l_2} l_2 n(l_1,l_2)\right)! \left[N_2 - z_2 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2) - \left(N_C^{(2)} - \sum_{l_1,l_2} l_2 n(l_1,l_2)\right)\right]!} * \qquad (6)$$
$$* \prod_{l_1,l_2} \left[\frac{z_1!\, z_2!}{l_1!\,(z_1 - l_1)!\, l_2!\,(z_2 - l_2)!}\right]^{n(l_1,l_2)}.$$

В (6) z_1 и z_2- числа ближайших междоузлий 1-ого и 2-ого типов для произвольного узла решетки,

$$N_1 = \nu_1\left(N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right),\ N_2 = \nu_2\left(N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right), \qquad (7)$$

ν_1 и ν_2- концентрации (по отношению к числу узлов) междоузлий 1-ого и 2-ого типов.

Уравнения равновесия рассматриваемой системы получаются из условия экстремальности свободной энергии $F = E_{\text{конф}} - kT \ln W$

$$\frac{\partial F}{\partial n(l_1,l_2)} = 0, \frac{\partial F}{\partial N_C^{(1)}} = 0. \qquad (8)$$

Так как $N_C^{(1)} + N_C^{(2)} = N_C$, N_C – полное число атомов внедрения, то условие экстремальности по $N_C^{(2)}$ рассматривать не надо.

Группа первых уравнений в (8) позволяет записать уравнения для нахождения $n(l_1, l_2)$ в следующем виде

$$\frac{zv}{2} + l_1 v_{AC} + l_2 v_{AC}' - kT\left\{-\ln \frac{n(l_1,l_2)}{N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)} + (\nu_1 - z_1) *\right.$$
$$* \ln \frac{\nu_1\left(N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right) - z_1 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)}{\nu_1\left(N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right) - z_1 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2) - \left(N_C{}^{(1)} - \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)\right)} +$$

$$+l_1 \ln \frac{N_C{}^{(1)} - \sum_{l_1,l_2} l_1 n(l_1,l_2)}{\nu_1 (N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)) - z_1 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2) - (N_C{}^{(1)} - \sum_{l_1,l_2} l_1 n(l_1,l_2))} + \qquad (9)$$

$$+(\nu_2 - z_2) \ln \frac{\nu_2 (N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)) - z_1 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)}{\nu_1 (N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)) - z_2 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2) - (N_C{}^{(2)} - \sum_{l_1,l_2} l_2 n(l_1,l_2))} +$$

$$+l_2 \ln \frac{N_C{}^{(2)} - \sum_{l_1,l_2} l_2 n(l_1,l_2)}{\nu_2 (N_A + \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)) - z_2 \sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2) - (N_C{}^{(2)} - \sum_{l_1,l_2} l_2 n(l_1,l_2))} +$$

$$+ \sum_{l_1,l_2} \left[ln \frac{z_1!}{l_1!(z_1 - l_1)!} + ln \frac{z_2!}{l_2!(z_2 - l_2)!} \right] \Bigg\} = 0,$$

$$l_1 = 0,1,\dots,z_1,\ l_2 = 0,1,\dots,z_2$$

Уравнения (9) могут быть значительно упрощены, если учесть, что $n(l_1,l_2) \ll N_A$. В результате вместо связанных уравнений (9) для $n(l_1,l_2)$ появляется совокупность отдельных уравнений для каждой из величин $n(l_1,l_2)$. Вводя в рассмотрение концентрации вакансий с определенным типом ближайшего окружения

$$c_v(l_1,l_2) = \frac{n(l_1,l_2)}{N_A}, \qquad (10)$$

получаем для каждой из них такие уравнения

$$\frac{zv}{2kT} + \frac{l_1 v_{AC}}{kT} + \frac{l_2 v_{AC}{}'}{kT} - \{-\ln c_v(l_1,l_2) - \ln\left(1 - c_C^{(1)}\right)^{(\nu_1 - z_1)} + \ln\left(\frac{c_C^{(1)}}{1 - c_C^{(1)}}\right)^{l_1} -$$

$$-\ln\left(1 - c_C^{(2)}\right)^{(\nu_2 - z_2)} + \ln\left(\frac{c_C^{(2)}}{1 - c_C^{(2)}}\right)^{l_2} + \ln\frac{z_1!}{l_1!(z_1 - l_1)!} + \ln\frac{z_2!}{l_2!(z_2 - l_2)!}\Big\} = 0, \qquad (11)$$

где $c_C^{(1)} = \frac{N_C^{(1)}}{\nu_1 N_A}, c_C^{(2)} = \frac{N_C^{(2)}}{\nu_2 N_A}$ – концентрации атомов *C* на междоузлиях. Из уравнения (11) находим

$$c_v(l_1,l_2) = \frac{n(l_1,l_2)}{N_A} = \frac{c_v^{(0)}}{\left(1 - c_C^{(1)}\right)^{\nu_1} \left(1 - c_C^{(2)}\right)^{\nu_2}} * \frac{z_1!}{l_1!(z_1 - l_1)!} \left(c_C^{(1)} \exp\left(-\frac{v_{AC}}{kT}\right)\right)^{l_1}$$

$$\left(1 - c_C^{(1)}\right)^{z_1 - l_1} * \frac{z_2!}{l_2!(z_2 - l_2)!} * \left(c_C^{(2)} \exp\left(-\frac{v_{AC}{}'}{kT}\right)\right)^{l_2} \left(1 - c_C^{(2)}\right)^{z_2 - l_2}. \qquad (12)$$

В формуле (12) $c_v^{(0)}$ – концентрация вакансий в чистом кристалле *A*

$$c_v^{(0)} = \exp\left(-\frac{zv}{2kT}\right). \qquad (13)$$

Полная концентрация вакансий для твердого раствора внедрения равна

$$c_\nu = \frac{\sum_{l_1,l_2} n(l_1,l_2)}{N_A} = \sum_{l_1,l_2} c_\nu(l_1,l_2). \qquad (14)$$

Подставляя (12) в (14) и выполняя суммирование по l_1 и l_2 с использованием формулы бинома Ньютона, получаем

$$c_v = \frac{c_v^{(0)}}{\left(1 - c_C^{(1)}\right)^{\nu_1} \left(1 - c_C^{(2)}\right)^{\nu_2}} \left[1 + c_C^{(1)} \left(\exp\left(-\frac{v_{AC}}{kT}\right) - 1\right)\right]^{z_1} \left[1 + c_C^{(2)} \left(\exp\left(-\frac{v_{AC}{}'}{kT}\right) - 1\right)\right]^{z_2} \qquad (15)$$

Равновесные значения концентраций атомов *C* на междоузлиях определяются из последнего уравнения системы (8) и условия связи $N_c^{(1)} +$

$N_c^{(2)} = const$. Так как c_v, $c_v^{(0)} \ll 1$ можно пренебречь влиянием вакансий на $c_c^{(1)}$ и $c_c^{(2)}$, рассчитывая их для твердого раствора *A-(C)* при отсутствии вакансий. Соответствующие уравнения имеют вид [2]

$$\ln \frac{\left(1-c_c^{(1)}\right)c_c^{(2)}}{\left(1-c_c^{(2)}\right)c_c^{(1)}} = \frac{\Delta u}{kT},$$

$$\frac{\nu_1}{\nu_1+\nu_2} c_c^{(1)} + \frac{\nu_2}{\nu_1+\nu_2} c_c^{(2)} = c_c. \qquad (16)$$

Здесь $\Delta u = u_1 - u_2$, u_1 и u_2 – энергии атомов C на междоузлиях 1-ого и 2-ого типа соответственно, $c_c = \frac{N_c}{\nu_1+\nu_2 N_A}$ – полная концентрация атомов C в растворе. Решение системы (16) имеет вид [2]

$$c_c^{(1)} = \frac{1}{2(1-\varepsilon)}\left\{1 + c_c\left(1+\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)(1-\varepsilon) + \frac{\nu_2}{\nu_1}\varepsilon - \sqrt{\left(1 + c_c\left(1+\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)(1-\varepsilon) + \frac{\nu_2}{\nu_1}\varepsilon\right)^2 - 4c_c\left(1+\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)(1-\varepsilon)}\right\},$$

$$c_c^{(2)} = \left(1+\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)c_c - \frac{\nu_1}{\nu_2}c_c^{(1)}, \qquad (17)$$

где $\varepsilon = \exp\left(\frac{\Delta u}{kT}\right)$.

Формулы (15), (17) дают полное решение поставленной задачи.

Основные результаты и предельные случаи

Исследуем частные случаи полученного общего решения.

1) Пусть внедренные атомы располагаются только на междоузлиях какого-либо одного типа, например, в оцк- и гцк-кристаллах на окта- либо тетра-междоузлиях. Тогда входящие в (15) концентрации атомов $c_c^{(i)}$ не будут меняться с температурой и вместо (17) получаем:

– оцк-решетка с заполнением окта-междоузлий

$$c_v = \frac{c_v^{(0)}}{(1-c_c)^3}\left[1 + c_c\left(\exp\left(-\frac{v_{AC}}{kT}\right) - 1\right)\right]^6, \qquad (18)$$

– оцк-решетка с заполнением тетра-междоузлий

$$c_v = \frac{c_v^{(0)}}{(1-c_c)^6}\left[1 + c_c\left(\exp\left(-\frac{{v_{AC}}'}{kT}\right) - 1\right)\right]^8, \qquad (19)$$

– гцк-решетка с заполнением окта-междоузлий

$$c_v = \frac{c_v^{(0)}}{1-c_c}\left[1 + c_c\left(\exp\left(-\frac{v_{AC}}{kT}\right) - 1\right)\right]^6, \qquad (20)$$

– гцк-решетка с заполнением тетра-междоузлий

$$c_v = \frac{c_v^{(0)}}{(1-c_c)^2}\left[1 + c_c\left(\exp\left(-\frac{{v_{AC}}'}{kT}\right) - 1\right)\right]^8. \qquad (21)$$

Формула (20) ранее была получена в [1]. В формулах (13)-(21) зависящий от концентрации атомов внедрения множитель $(1-c_c)^{-\nu}$, $\nu = 1{,}2{,}3{,}6$ связан с изменением энтропии системы внедренных атомов при образовании в кристалле вакансий. Роль этого фактора сводится к увеличению концентрации вакансий с ростом c_c. Это увеличение особенно велико в оцк-растворах, в которых атомы C занимают тетра-междоузлия. Так при $c_c = 0{,}05$ увеличение c_v составляет 37%.

2) Пусть полная концентрация внедренных атомов мала: $c_c \ll 1$. Тогда согласно [2]:

$$c_c^{(1)} = \frac{\left(1+\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)c_c}{1+\frac{\nu_2}{\nu_1}\exp\left(\frac{\Delta u}{kT}\right)}, \qquad c_c^{(2)} = \frac{\left(1+\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)c_c}{1+\frac{\nu_1}{\nu_2}\exp\left(\frac{\Delta u}{kT}\right)}, \tag{22}$$

и

$$(1-c_c^{(1)})^{\nu_1}(1-c_c^{(2)})^{\nu_2} = 1-\nu_1 c_c^{(1)} - \nu_2 c_c^{(2)}. \tag{23}$$

В пределе высоких температур ($T \to \infty$)

$$c_c^{(1)} = c_c^{(2)} = c_c, \tag{24}$$

и

$$c_v = \frac{c_v^{(0)}}{1-(\nu_1+\nu_2)c_c}. \tag{25}$$

Как видим, в этом случае происходит сильное увеличение полной концентрации вакансий; особенно значителен рост c_v в оцк-растворах, где $\nu_1 + \nu_2 = 9$, поэтому в них за счет атомов внедрения при высоких температурах при $c_c = 0{,}01$ концентрация вакансий возрастает на 10%.

3) В пределе слабого взаимодействия атомов С с атомами матрицы (за исключением области очень низких температур) из (15) получаем

$$c_v = \frac{c_v^{(0)}}{\left(1-c_c^{(1)}\right)^{\nu_1}\left(1-c_c^{(2)}\right)^{\nu_2}}\left\{1 - z_1 c_c^{(1)}\frac{v_{AC}}{kT} - z_2 c_c^{(2)}\frac{v_{AC}'}{kT}\right\}. \tag{26}$$

Этот предельный случай соответствует приближению средних энергий [4]. При высоких температурах, когда распределение атомов С по междоузлиям однородно ($c_c^{(1)} = c_c^{(2)} = c_c$), выражение (26) можно представить в виде

$$c_v = \frac{1}{(1-c_c)^{\nu_1+\nu_2}}\exp\left\{-\frac{1}{kT}\left(\frac{zv}{2} + c_c(z_1 v_{AC} + z_2 v_{AC}')\right)\right\}, \tag{27}$$

т.е. температурная зависимость концентрации вакансий будет определяться обычным экспоненциальным законом с энергией образования u равной

$$u = \frac{zv}{2} + c_c(z_1 v_{AC} + z_2 v_{AC}'). \tag{28}$$

Если $c_c < 0{,}1$, то, т.к. z_1 и z_2 порядка 10, а υ_{AC} и υ_{AC}' меньше υ (приближение слабого взаимодействия атомов C с атомами A), зависимость c_υ от c_c будет определяться предэкспоненциальным множителем в (27). Полагая c_c $0{,}02 \div 0{,}1$, получим, что за счет этого множителя в оцк-растворах увеличение концентрации вакансий c_υ будет составлять величину порядка 20%-60%.

Обсуждение результатов. Заключение

Расчеты в данной работе выполнены в рамках молекулярно – кинетической теории металлов, где энергии межатомных взаимодействий $\nu_{\alpha\beta}$ считаются параметрами, их выбор является довольно произвольным и приводит к весьма ненадежным количественным результатам [1]. Именно поэтому мы не делаем детальных расчетов, ограничиваясь качественными выводами и приблизительными численными оценками.

Насколько нам известно, влияние концентрации внедренных атомов и их распределения по различным типам междоузлий на концентрацию вакансий на узлах основной решетки экспериментально не изучалось. На наш взгляд, методом электрозондового рентгеноспектрального микроанализа можно было бы исследовать некоторые часто используемые твердые растворы внедрения и проверить, существуют ли выявленные нами закономерности. Было бы весьма интересно провести такие исследования, тем более, что они имеют и непосредственное прикладное значение.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Сплавы») Г.р.№ АААА-А19-119070890020-3

Библиографический список

1. Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов / А. А. Смирнов. – Москва : Наука, 1966. – 488 с.
2. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения / А. А. Смирнов. – Москва : Наука, 1979. – 363 с.
3. Гельд П. В. Водород в металлах и сплавах / П. В. Гельд, Р. А. Рябов. – Москва : Металлургия, 1974. – 272 с.
4. Волков В. А. Равновесная концентрация дивакансий в твердых растворах внедрения с кубическими решетками / В. А. Волков, Г. С. Машаров, С. И. Машаров // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 102, № 3. – С. 261–263.
5. Волков В. А. Влияние температурного перераспределения примесей внедрения по междоузлиям различных типов на равновесную концентрацию

вакансий в сплавах замещения – внедрения с ОЦК решеткой / В. А. Волков, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т. 50, № 4. – С. 89–92.
6. Волков В. А. Роль температурного перераспределения атомов внедрения в упорядочении бинарных сплавов замещения – внедрения с ОЦК решеткой / В. А. Волков, Г. С. Машаров, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49, № 10. – С. 40–43.
7. Волков В. А. Упорядочение бинарных твердых растворов внедрения / В. А. Волков, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 9. – С. 88–92.
8. Волков В. А. Растворимость атомов замещения в однородно деформированных твердых растворах внедрения с кубическими решетками / В. А. Волков, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 12. – С. 97–102.
9. Borodin K. I. The mutual solubility of the binary interstitial solutions / K. I. Borodin, V. A. Volkov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, Is. 1. – P. 020012(1–4).
10. Волков В. А. Растворимость газов в одноосно деформированных кристаллах / В. А. Волков, Г. С. Машаров, С. И. Машаров // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, № 4. – С. 31–34.
11. Бородин К. И. Растворимость газов в кристаллах с учетом взаимодействия между примесными атомами / К. И. Бородин, В. А. Волков // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, № 4. – С. 609–611.